

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Patent Number: JP11224771
Publication date: 1999-08-17
Inventor(s): KOMATSU TAKAHIRO; GYOTOKU AKIRA; HARA SHINTARO; IWANAGA HIDEAKI;
MIYAKE SUMIYA; KOMORI SHINJI
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;; SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Requested
Patent: ☐ JP11224771
Application
Number: JP19980024293 19980205
Priority Number
(s):
IPC
Classification: H05B33/04; C09J163/00; H05B33/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element in which the attack by oxygen and water on the organic electroluminescence element from the outside is prevented, deterioration with the lapse of time such as the growth of the dark spot and reduction of the brightness is less, and the service life is improved.

SOLUTION: An organic electroluminescence element is provided with a lamination structural body comprising an electron injection electrode 6, an organic thin film layer 3 and a hole injection electrode 2 on a transparent or translucent substrate 1, and the outer surface of the lamination structural body is protected by a shield member 7. At least a part of the substrate 1 and the shield member 7 are adhered to each other with an adhesive layer 8 of a photo-curing epoxy resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-224771

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int. Cl.⁵
H 0 5 B 33/04
C 0 9 J 163/00
H 0 5 B 33/14
// C 0 9 K 11/06

識別記号
6 8 0

F I.
H 0 5 B 33/04
C 0 9 J 163/00
H 0 5 B 33/14
C 0 9 K 11/06

A
6 8 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-24293

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月5日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 小松 隆宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 井理士 滝本 智之 (外1名)

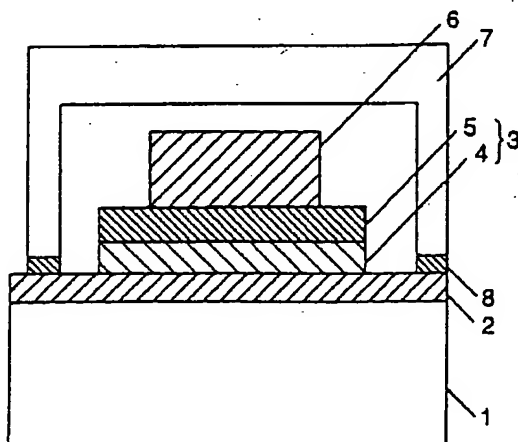
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子への外部からの酸素・水分による攻撃を防ぎ、ダークスポットの成長や輝度の低下という経時変化の少ない長寿命化を図った有機エレクトロルミネッセンス素子の提供を目的とする。

【解決手段】 透明または半透明の基板1上に電子注入電極6と有機薄膜層3と正孔注入電極2とからなる積層構造体を備え、この積層構造体の外表面をシールド材7によって保護した有機エレクトロルミネッセンス素子において、基板1とシールド材7の少なくとも一部分とを光硬化性エポキシ樹脂の接着層8によって接着する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明または半透明の基板上に電子注入電極と有機薄膜と正孔注入電極とからなる積層構造体を備え、この積層構造体の外表面をシールド材によって保護した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記透明または半透明の基板と前記シールド材の少なくとも一部分とが光硬化性エポキシ樹脂によって接着されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】前記光硬化性エポキシ樹脂が、(A) 1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、(B) 1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、(C) 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、(D) 1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、(E) 光カチオン硬化開始剤、を必須成分とする樹脂組成物からなることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(A)の1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂が、エポキシ当量100以上で2000以下であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(B)の1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、置換フェノール型エポキシ樹脂よりなる群から少なくとも1種選ばれるエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(C)の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物が、多価アルコールであることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(C)の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基の当量が、15000以下であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(D)の1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物が、脂環式エポキシ基を有するアルコキシシリル化合物であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(E)の光カチオン硬化開始剤が、スルホニウム塩であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分であ

る(E)の光カチオン硬化開始剤が、トリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】前記光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である(E)の光カチオン硬化開始剤が、分子内にヒドロキシアルキル基を有するトリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示用ディスプレイのバックライトやディスプレイや表示・光通信の光源などに用いられる電氣的発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に係り、特に有機エレクトロルミネッセンス素子の信頼性向上のための封止構造を最適化した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子(以下、「EL素子」と記す)とは、固体蛍光性物質の電界発光またはエレクトロルミネッセンスといわれる現象を利用して発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機EL素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等への応用展開が図られている。しかしながら、無機EL素子は素子を発光させるために交流でしかも100V以上の高電圧が必要であること、及び青色発光が難しく、R、G、Bの光の三原色によるフルカラー化が困難であることなどの欠点がある。

【0003】一方、有機材料を用いたEL素子に関する研究も古くから行われていたが、非常に効率が悪いため、低い輝度しか得られず本格的な実用化研究には至っていなかった。しかし、1987年にコダック社のC. W. Tang等により提案された構造、すなわち有機物質をホール輸送層および発光層の2層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機EL素子は、10V以下の低電圧にもかかわらず1000cd/m²以上の高輝度発光を実現した(C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913)。これにより、有機ELが俄然注目され、近年、同様の構成を有する積層型の有機EL素子についての研究が盛んに行われてきている。

【0004】ここで、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子構成について図3により簡単に説明する。

【0005】図3は従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成図である。図3において、透明なガラス基板10の上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて形成されたITOなどの透明電極膜よりなる正孔注入電極11が陽極として積層され、この正孔注入電極11の上にTPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4,

4'-ジアミン)等の正孔輸送層12が積層形成されている。そして、正孔輸送層12の上には、Alq₃(8-Hydroxyquinoline Aluminum)等を利用した発光層13が真空蒸着法によって形成され、この発光層13の上に電子注入電極14を陰極として積層している。この電子注入電極14は、主としてAlLiやMgAgなどの仕事関数の低い金属膜からなる。

【0006】この構成の有機EL素子に、正孔注入電極11にプラス、電子注入電極14にマイナスの直流電圧を印加することで発光層内での再結合、これによる励起子の生成、最後に励起状態から基底状態への移行によって発光が起きる。このような発光原理を持つ有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光材料や層構造を変化させることで、任意の発光波長を容易に制御できるため、各種発光デバイスやフルカラーディスプレイへの応用が期待される。

【0007】有機EL素子は、前述したように電子注入電極14から直接または電子輸送層を介して発光層13に注入された電子と、正孔注入電極11から直接または正孔輸送層12を介して発光層13に注入された正孔との再結合により発光が生じる。このような発光機構に基づく有機エレクトロルミネッセンス素子において発光特性を向上させるには、主として、1)発光層13、正孔輸送層12等の有機膜の改善、2)正孔注入電極11及び電子注入電極14の改善が必要となる。これらのうち、2)の電子注入電極14の陰極材の改良は発光層へ電子を入りやすくすることを目的とするため、電子注入電極14または発光層13との障壁を低くしなければならない。よって、電子注入電極14の陰極材料としては仕事関数が小さく電気伝導性の高いことが必要であり、例えば、MgAg(米国特許明細書第4,885,211号)やAlLi(特開平5-121172号公報)等の合金が一般に用いられている。

【0008】ところで、これら合金は非常に活性で化学的に不安定である。そのため、外部からの水分や酸素によって陰極材が腐食、酸化してしまい、発光面中に存在するダークスポットと呼ばれる未発光部の著しい成長や、輝度低下等の経時的劣化を生じさせ易くなる。また、有機エレクトロルミネッセンス素子に使用される発光層13や正孔輸送層12等の有機固体は、一般に水分や酸素に弱く、同様にダークスポットの成長や輝度低下を招く。したがって、実用的な有機エレクトロルミネッセンス素子やそれを用いたデバイスは、有機材料や電極材料への水分及び酸素の進入を防ぐ目的で素子を封止し、信頼性を向上させなければならない。

【0009】有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法についてはこれまで様々な提案が成されてきた。例えば、無機エレクトロルミネッセンス素子にて実際に実用化されている方法、すなわち背面電極の外側にガラス

板を設けて背面電極とガラス板の間にシリコンオイルを封入する方法や、特開平5-89959号公報で開示されているように素子上に絶縁性無機化合物からなる保護膜を設けその外側に電気絶縁ガラスまたは電気絶縁性気密流体からなるシールド層を設ける方法、及び特開平7-211455号公報で開示されているように吸水率1%以上の吸水物質と吸収率0.1%以下の防湿性物質からなる保護膜を形成する方法等である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、有機エレクトロルミネッセンス素子の封止方法については様々な提案が成されているが、未だ有効な封止方法は開発されていない。何故なら、これまでの封止材料や封止手法では水分や酸素を完全に防ぐことはできないからである。例えば、前述した特開平5-89959号公報でカバーガラスと基板との接着に用いられたエポキシ樹脂は、一般に3~5(g/m²・24h/mm)、ポリイミド樹脂でも2(g/m²・24h/mm)程度の水蒸気透過性がある。このため、接着部分からの水分の進入を完全に抑えることはできず、その結果ダークスポットの成長を招いてしまう。さらに、前述した特開平7-211455号公報では吸湿性物質及び防湿性物質が共に気相成膜法で作製されるが、これら高分子膜を欠陥も無く成膜するのは困難であり、従ってダークスポットの成長を完全に抑えることは不可能である。

【0011】また、熱硬化型のエポキシ樹脂を用いて封止する方法では、有機エレクトロルミネッセンス素子の場合、高温に曝すと変質する場合があります。50~100℃が限界であるため、硬化が不十分となり、高い接着力が得られず樹脂と基板の界面からの水分の進入が大きくなる。また、光硬化型樹脂で最も一般的なラジカル硬化系のアクリレート樹脂は耐湿性が悪いという問題がある。

【0012】さらに、特開平5-182759号公報には、光硬化性樹脂と透過性の小さな基板とを具備した封止方法が提案されているが、この方法では60℃・90%RHのような高温多湿の環境下では水分の進入を完全に押さえることは不可能である。これは、高温多湿下では光硬化性樹脂中を水分が透過してくる以外に、光硬化性樹脂の接着力不足による樹脂と基板の界面からの水分の進入が大きいためである。

【0013】本発明は、上記課題を解決するため、基板とシールド材との接着に低透湿性で、接着力の強い光硬化性エポキシ樹脂を用いることで、有機EL素子への外部からの酸素・水分による攻撃を防ぎ、ダークスポットの成長や輝度の低下という経時変化の少ない長寿命化を図った有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明または半

透明の基板に電子注入電極と有機薄膜と正孔注入電極とからなる積層構造体を備え、この積層構造体の外表面をシールド材によって保護した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記透明または半透明の基板と前記シールド材の少なくとも一部分とが光硬化性エポキシ樹脂によって接着されていることを特徴とする。

【0015】本発明によれば、ダークスポットの成長、輝度の低下という経時変化の少ない信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、透明または半透明の基板に電子注入電極と有機薄膜と正孔注入電極とからなる積層構造体を備え、この積層構造体の外表面をシールド材によって保護した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記透明または半透明の基板と前記シールド材の少なくとも一部分とが光硬化性エポキシ樹脂によって接着されていることを特徴とする。

【0017】本発明においては、光硬化性エポキシ樹脂は、より好ましくは(A)1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、(B)1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、(C)1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、(D)1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、(E)光カチオン硬化開始剤を必須成分とする樹脂組成物からなるものであり、外部からの水分や酸素をある程度遮断することが可能となるため、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することができる。

【0018】1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基で環ひずみが生じているため、カチオン硬化系での反応性が良いことが特徴である。従って、前記基板と前記シールド材の接着に1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂を用いた場合、硬化は短時間で終了し、作業効率が向上する。しかし、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂と光カチオン硬化剤のみで構成される場合、透湿性が高くなり、硬化物が脆くなる。さらに接着性が低く、外部からの水分や酸素の遮断ができなくなり、発光層におけるダークスポットの成長を防止することができなくなると、発光輝度の経時的な低下を抑制することができなくなる。これは、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂が比較的極性の高い官能基を有して、撥水性の置換基が少ないため、樹脂自体の吸湿性が高くなるからである。

【0019】そこで、本発明者等は、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂と撥水性の高い(B)1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂及び(E)光カチオン硬化開始剤を組み合わせ、さらに(C)1分子内に2個以上の水酸基を有する化合

物、より好ましくは多価アルコールである化合物を組み合わせることで、靱性が付与され、さらにダークスポットの成長を防止できることを見いだした。さらに、

(D)1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物を必須成分とすることで接着力が向上し、外部からの水分や酸素をある程度遮断することが可能となる。

【0020】光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である

(A)の1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂は、エポキシ当量100以上で2000以下であることがより好ましい。エポキシ当量が100以下だと、樹脂硬化物の架橋密度が上がり、脆くなってしまうおそれがある。エポキシ当量が2000以上であると硬化性が悪くなり、硬化の際長時間紫外線を照射してもタックがなくなるといった不具合が生じる場合がある。

【0021】光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂は、芳香環が分子内にあることで分子自体が撥水性となり透湿性が低くなる。このような1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ株式会社製の商品名「YX4000」といったビスフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール類とカルボニル基含有化合物との共縮合樹脂のエポキシ変性化合物などが例示できる。さらに、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、置換フェノール型エポキシ樹脂であることがより好ましい。この場合、分子内の芳香環ユニットの含有率が高くなって撥水性が高くなり、光硬化性エポキシ樹脂の防水性が向上し、外部からの水分や酸素を遮断し発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することができるという作用を有する。

【0022】光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物は多価アルコールであることがより好ましい。多価アルコールはエポキシ樹脂との反応性がよく、光硬化性エポキシ樹脂に硬化促進性、可撓性を付与する作用がある。エポキシ光カチオン硬化性樹脂に添加する多価アルコールは水酸基当量が15000以下であることがより好ましい。水酸基当量が15000を越える場合、硬化性が低下したり、未反応物が硬化物に残存する場合もある。さらに水酸基当量が15000を越える場合、光硬化性エポキシ樹脂の作業性が悪くなるおそれがある。

【0023】このような1分子内に2個以上の水酸基を

有する化合物の代表例としては、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、水酸基変性ポリブタジエンなどが例示できる。

【0024】さらに、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物は、光硬化性樹脂に接着性を付与するという観点からは、接着剤の必須成分である。エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有さないアルコキシシリル化合物の場合、硬化物中に未反応物として残存し、耐湿性試験を実施した際にブリードが起こることがあるので、好ましくない。さらに、光硬化性エポキシ樹脂の硬化系がカチオン系であることから、エポキシ樹脂と速やかに反応する官能基としては脂環式エポキシ基であることがより好ましい。このような例としては日本ユニカー株式会社製の商品名「A-186」等のエポキシシランカップリング剤が例示できる。

【0025】光硬化性エポキシ樹脂の必須成分である光カチオン硬化開始剤としてはジアゾニウム塩、スルホニウム塩などが例示できる。ジアゾニウム塩は光に対する活性は高いが、光分解する際、窒素を発生することから硬化物に気泡を巻き込むおそれがあり、光カチオン硬化開始剤としてはスルホニウム塩であることがより好ましい。さらにスルホニウム塩はエポキシ樹脂との相溶性の点で、ヒドロキシルアルキル基を有することがより好ましく、熱安定性が良いトリアリールスルホニウム塩であることがより好ましい。ヒドロキシルアルキル基が分子内がないとエポキシ樹脂と混合した際、相分離を起こす場合がある。また、スルホニウム塩の硫黄原子の置換基がアリール基以外、例えばメチレン基といったアルキル基がある場合、光硬化性エポキシ樹脂が紫外線の照射を受けることなしに分解し酸を発生するおそれがある。そのため、光硬化性エポキシ樹脂のポットライフが低下する場合がある。

【0026】また、本発明においては、可とう性を得るためのエラストマー、消泡剤、チキソ付与剤、希釈剤や線膨張係数や吸水率を下げる目的でシリカなどの充填剤を必要に応じて添加することは何らさしつかえない。

【0027】(実施の形態1)以下に本発明の実施の形態について、図を用いて説明する。

【0028】図1は本発明の一実施例を示す有機エレクトロルミネッセンス素子の要部断面図である。

【0029】図1において基板1の上に正孔注入電極2が形成され、この正孔注入電極2の上に正孔輸送層4と発光層5の二層の有機薄膜層3が形成され、更にその上に電子注入電極6が積層されている。そして、これらの積層体の周りにはシールド材7が配置されてその下端を接着層8により正孔注入電極2に接続している。

【0030】基板1としては、透明又は半透明なガラ

ス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン等が用いられる。また、基板1はこれらの材料を薄膜とした可撓性を有するものやフレキシブル基板でもよい。

【0031】正孔注入電極2としては、ITO、ATO(Sbをドーピングした SnO_2)、AZO(Alをドーピングした ZnO)等が用いられる。

【0032】有機薄膜層3は、発光層5のみの単層構造の他に、正孔輸送層4と発光層5または発光層5と電子輸送層(図示せず)の2層構造や、正孔輸送層4と発光層5と電子輸送層の3層構造のいずれの構造でもよい。但し、このような2層構造または3層構造の場合には、正孔輸送層4と正孔注入電極2とが、または電子輸送層と電子注入電極6とが接するように積層して形成される。

【0033】発光層5としては、可視領域で蛍光特性を有し、かつ成膜性の良い蛍光体からなるものが好ましく、Alq₃やBe-ベンゾキノリノール(BeBq₃)の他に、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス〔5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル〕スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフィン、2,5-ビス〔〔5- α , α -ジメチルベンジル〕-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフエン、2,5-ビス〔5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル〕-3,4-ジフェニルチオフエン、2,5-ビス〔(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾリル、2-〔2-(4-クロロフェニル)ビニル〕ナフト〔1,2-d〕オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-〔2-〔4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾール、2-〔2-(4-カルボキシフェニル)ビニル〕ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤や、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ〔*f*〕-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ〔亜鉛、ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン〕等の8-ヒド

ロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物や、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物や、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(2-(1-ナフチル)ビニル)ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(2-(4-ビフェニル)ビニル)ピラジン、2, 5-ビス(2-(1-ビレニル)ビニル)ピラジン等のジスチルピラジン誘導体、ナフタリイミド誘導体、ベリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系誘導体、及び芳香族ジメチリデン誘導体等が用いられる。さらに、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等も用いられる。

【0034】正孔輸送層4としては、正孔移動度が高く、透明で成膜性の良いものが好ましくTPD等のトリフェニルアミン誘導体の他に、ボルフィン、テトラフェニルボルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサライド等のポリフィリン化合物や、1, 1'-ビス(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン、4, 4', 4'-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(*p*-トリル)-*p*-フェニレンジアミン、1-(N, N'-ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-*m*-トリル-4, N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-4, 4'-ジアミン、4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミン、4-ジ-*p*-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル)スチルベン等のスチルベン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系アニリン系共重合体や、高分子オリゴマーや、スチリルアミン化合物や、芳香族ジメチリデン系化合物、ポリ3-メチルチオフェン等の有機材料が用いられる。また、ポリカーボネート等の高分子中

に低分子の正孔輸送層4用の有機材料を分散させた、高分子分散系の正孔輸送層4も用いられる。

【0035】なお、電子輸送層としては、1, 3-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)フェニレン(OXD-7)等のジョキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体等が用いられる。

【0036】電子注入電極6としては、Al, In, Mg, Ti等の金属、Mg-Ag合金、Mg-In合金等のMg合金、Al-Li合金、Al-Sr合金、Al-Ba合金等のAl合金等が用いられる。特に、本発明においては、Al-Mg合金あるいはAl-Li-Mg合金は、低仕事関数でしかも耐食性の優れた金属であり、特に有効である。

【0037】本発明の特徴の一つは、ステンレスやガラス等のシールド材7を用い、これを基板1に光硬化性エポキシ樹脂の接着層8で接着し、有機薄膜EL素子を封止していることである。光硬化性樹脂については、樹脂の防水性及び基板1とシールド材7との接着性の両面から鋭意検討した。光硬化性樹脂として、(A)1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、

(B)1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、

(C)1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物

(D)1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、(E)光カチオン硬化開始剤を必須成分とする光硬化性樹脂が特に効果的であることが判った。

【0038】本発明により製造される有機EL素子の構成は特に限定されるものではなく、例えば、上記に示した正孔注入電極(陽極)2/正孔輸送層4/発光層5/電子注入電極(陰極)6以外の構造、正孔注入電極2/発光層5/電子注入電極6の単層型素子や正孔注入電極2/発光層5/電子輸送層/電子注入電極6の2層構造及び正孔注入電極2/正孔輸送層4/発光層5/電子輸送層/電子注入電極6の3層構造であっても良い。

【0039】また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、図1に示したものに代えて、図2に示すように基板1上に正孔注入電極2、正孔輸送層4と発光層5等からなる有機薄膜層3、さらには電子注入電極6を形成した後に本発明の光硬化性エポキシ樹脂を被覆層9として積層し、その後シールド材7と基板1を光硬化性エポキシ樹脂の接着層8で接着させてもよい。

【0040】次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を以下に説明する。

【0041】まず、公知の方法によりガラス等の基板1上に、ITO等からなる正孔注入電極2、TPD等からなる正孔輸送層4、Alq₃等からなる発光層5、Al-Li合金等からなる電子注入電極6を、抵抗加熱蒸着法やイオンビームスパッタ法等により順次成膜し、積層する。

〔0042〕さらに、接着工程として、基板1に光硬化性エポキシ樹脂の接着層8によりシールド材7を接着する。

〔0043〕

〔実施例〕有機エレクトロルミネッセンス素子の作製の要領は次のとおりである。

〔0044〕まず、全面にITO膜が形成されたガラスの基板1に所定のパターン形状を形成するように、ITOを利用した正孔注入電極2（膜厚160nm）を塩酸を用いてエッチングした。この基板1を洗剤（商品名「セミコクリーン」、フルウチ化学社製）で5分間超音波洗浄した後、純水で10分間超音波洗浄し、さらにアンモニア過酸化水素溶液（1：1：5）で5分間超音波洗浄した後、70℃の純水で5分間超音波洗浄を行い、窒素ブローにて水分を飛ばし、最後に250℃の温度で加熱し乾燥させる。この様に洗浄した基板1を抵抗加熱蒸着装置内にセットし、チャンバー内を 2×10^{-4} Torr以下の真空度まで減圧した後、TPDを蒸着源とし約500Åの正孔輸送層4を形成した。続いて、Alq₃を蒸着源として約750Åの発光層5を形成した。蒸着速度は特に限定するわけではないが、今回は共に2Å/sで行った。次に、同一真空層内にて15at%のLiを含むAlLi合金を蒸着源とし、2000Åの膜厚の電子注入電極6を形成した。次に、この素子が形成された基板1を真空チャンバーから取り出し、以下に示す要領で素子の外側にシールド材7を形成した。シールド材7にはSUS303（Fe-Cr-Ni合金）を使用し、基板1と接する部分に光硬化性エポキシ樹脂をディスペンサーを用いて塗布し、素子が形成されたガラス基板1を重ね合わせ、有機層にダメージを与えないためシールド材7の上方から高圧水銀灯により紫外線を7J/cm²となるよう照射した。この様にして、シールド材7が光硬化性エポキシ樹脂によって接着された有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

〔0045〕作製した有機EL素子の評価のため、耐湿性試験を実施し、（表1）及び（表2）の結果を得た。この試験での不良判定は、素子表面の最も大きいダークスポットが50ミクロン以上となったところで不良とし、同様の実験を3回繰り返した平均時間を記した。

〔0046〕また、比較例3、4については熱硬化型樹脂であるので、50℃、3時間の熱硬化条件で硬化し、ガラス基板1とシールド材7を接着後上記と同様の耐湿性試験を実施した。

〔0047〕基板1とシールド材7の接着に用いる光硬化性樹脂のすべての配合は（表1）及び（表2）に従って実施し、ディスペンサーを用い、加熱、溶解、混合した後、5インチ3本ロールを用い混練し、粘稠な液状の光硬化性樹脂を得た。また、耐湿性試験の結果は（表1）及び（表2）にまとめて記した。

〔0048〕

〔表1〕

（単位：重量パーセント）

表1	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
ゼロキサイド2021（注1）	35	35	35			55	
KRM2199（注2）				70	6		20
エビコート828（注3）	35	35	35		60		23
エビクロンN-770（注4）						10	
エビクロン520（注5）				8	12	10	
1,6-ヘキサジオール	20	20	20			15	30
PTG2000（注6）				12	12		15
A-188（注7）	4	4	4	4			4
MAC-2301（注8）					4	4	2
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート		6					
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート			6				
4,4'-ビス〔ジ（βヒドロキシエトキシ）フェニルスルフォニオ〕フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート	6			6	6	6	6
合計	100	100	100	100	100	100	100
耐湿性試験（注9）	3500 時間	1000 時間	1500 時間	4000 時間	2000 時間	1500 時間	4000 時間

注1 ダイセル化学工業（株）製 脂環式エポキシ樹脂 エポキシ当量137

注2 旭電化工業（株）製 脂環式エポキシ エポキシ当量200

注3 油化シェルエポキシ（株）製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エポキシ当量190

注4 大日本インキ化学工業（株）製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量180

注5 大日本インキ化学工業（株）製 希釈用エポキシ樹脂 エポキシ当量235

注6 保土谷化学工業（株）製 ポリテトラメチレングリコールエーテル 水酸基当量1000

注7 日本ユニカー（株）製 脂環式エポキシシランカップリング剤

注8 日本ユニカー（株）製 水酸基含有ポリマー型シランカップリング剤

注9 高温高湿保管試験条件 40℃、90%

〔0049〕

〔表2〕

(単位：重量パーセント)

表2	比較例			
	1	2	3	4
SP1509 (注1)	95			
EB204 (注2)		95		
イルガキュア651 (注3)	5	5		
エピコート828			71	98
イソホロンジアミン			29	
2E4MZ (注4)				2
合計	100	100	100	100
耐湿性試験 (注5)	20時間	50時間	5時間	2時間

注1 昭和高分子(株)製 ビニルエステル樹脂

注2 ダイセル・ユーシービ(株)製 芳香族ウレタンアクリレート樹脂

注3 日本チバガイギー(株)製 光開始剤

注4 四国化成工業(株)製 イミダゾール系硬化促進剤

注5 高温高湿保管試験条件 40℃90%RH

【0050】(表1)及び(表2)から、実施例1～5はいずれも優れた耐湿性を有していることがわかる。また、比較例1、2は、ラジカル硬化系の光硬化性アクリレート樹脂であるため耐湿性がよくない。比較例3、4は、熱硬化型樹脂では硬化が不十分で接着性がよくない。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、基板とシールド材との接着に低透湿性で、接着力の強い光硬化性エポキシ樹脂を用いることで、有機EL素子を外部からの酸素・水分による攻撃を防ぐことができる。また、ダークスポットの成長や輝度の低下という経時変化の少ない長寿命化も可能となり、高い信頼性の得られる動作環境で使用でき、実用性の高い表示用素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す有機エレクトロルミネ*

*ッセンス素子の要部断面図

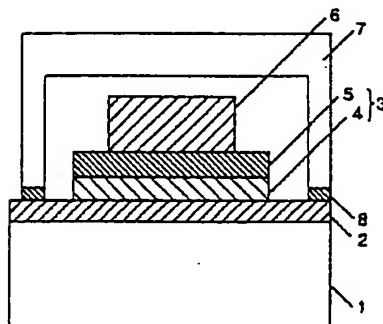
【図2】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のその他の構成図

【図3】従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成図

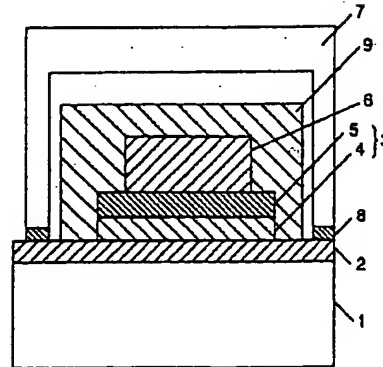
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 正孔注入電極
- 3 有機薄膜層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子注入電極
- 7 シールド材
- 8 接着層
- 9 被覆層

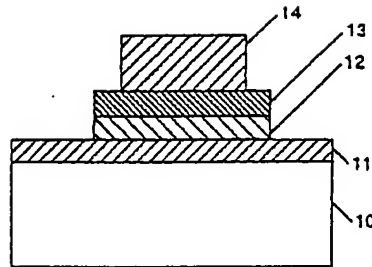
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 原 慎太郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 岩永 秀明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 三宅 澄也
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内
(72)発明者 小森 慎司
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内